第29卷 第2期 材料研究学报 Vol. 29 No. 2
2015年2月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH February 2015

# CMSs-An/PET复合阻燃材料的制备和性能*

牛 梅[1,2] 薛宝霞[2] 李静亚[2] 王 欣[2] 张 莹[2] 戴晋明[1,2]

1. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024
2. 太原理工大学轻纺工程学院 榆次 030600

**摘 要** 先用酸氧化法修饰碳微球(CMSs)的表面, 再用化学合成法将苯胺(An)接枝在CMSs上制备CMSs-An复合物, 最后用熔融共混法制备了CMSs-An/PET复合材料。采用扫描电镜(SEM)、红外光谱仪(FTIR)、热重(TG)、氧指数仪和垂直燃烧仪等手段对其形貌结构、分散性、热稳定性能、阻燃性能和力学性能进行了表征。结果表明, 与原始CMSs相比, 苯胺修饰后的CMSs-An在PET基体中的分散性提高了, 使CMSs-An/PET的抗拉强度比CMSs/PET提高了20.8%; 与纯PET相比, CMSs-An/PET复合材料的热稳定性明显提高, 其极限氧指数提高了7.5达到29.2, 垂直燃烧级别由V-2级上升到V-0级。

**关键词** 复合材料, 材料合成, 碳微球, 熔融共混法, 苯胺, 阻燃

**分类号** TB332 文章编号 1005-3093(2015)02-0143-06

# Preparation and Properties of CMSs-An/PET Flame Retardant Composites

NIU Mei[1,2**] XUE Baoxia[2] LI Jingya[2] WANG Xin[2] ZHANG Ying[2] DAI Jinming[1,2]

*1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China*

*2. College of Light Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Yuci 030600, China*

*Supported by National Natural Science (Youth) Foundation of China No. 51302183, the Shanxi Province Natural Sciences (Youth) Foundation No.2012021021-6, and the Youth Foundation of Taiyuan University of Technology No.2012-044.

Manuscript received June 25, 2014; in revised form September 19, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0351)6010384, E-mail: niumeityut@163.com

**ABSTRACT** Carbon microspheres (CMSs) were surface modified by the acid oxidation method and then grafted with aniline (An) by chemical synthesis to prepare compound CMSs-An. The CMSs-An/PET composite materials were prepared by melt blending CMSs-An and polyethylene glycol terephthalate (PET). The morphology, dispersiveness, thermal stability, flame retardant property and mechanical property of CMSs-An/PET materials were characterized by SEM, IR spectra, TG, oxygen index tester and vertical burning apparatus. The results show that, the aniline modified CMSs have better dispersiveness than that of the original CMSs in the PET matrix, and the tensile strength of CMSs-An/PET is 20.8% higher than that of CMSs/PET; in comparison with the pure PET, the CMSs-An/PET composite exhibits better performance: its thermal stability increased, limiting oxygen index increased by 7.5 and reached to 29.2, and vertical burning grades increased from V-2 level to V-0 level according to the national standards.

**KEY WORDS** composites, material synthesis, carbon microspheres, melt blending method, Aniline, flame resistance

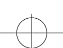
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有耐热性、尺寸稳定性、耐化学腐蚀性、强韧性等优良性能, 广泛用于包装材料、纤维、薄膜、饮料瓶和工程塑料[1,2]。但是PET的极限氧指数很低(仅为21%左右), 远达不到阻燃标准, 使其应用受到了极大的限制。

阻燃剂的发展出现无卤化、阻燃超细化、抑烟化等趋势, 在纳米阻燃材料中碳纳米管(CNTs)是当前的一个研究重点。碳微球(CMSs)与CNTs同属碳纳米材料的分支, 具有良好的热稳定性、吸附性能、优良的导电和导热性等, 广泛用于制备高强度碳材料、

* 国家自然科学(青年)基金51302183, 山西省自然科学(青年)基金2012021021-6和太原理工大学青年基金2012-044资助项目。
2014年6月25日收到初稿; 2014年9月19日收到修改稿。

本文联系人: 牛 梅





催化剂载体、纳米器材等领域[3-9]。但是, 碳微球表面活性低, 与PET间的相容性差[1,3,10]。为了提高CMSs的表面活性, 本文先使用一定浓度的浓硝酸增加CMSs表面的极性基团羧基, 再在CMSs表面接枝具有芳香环结构的表面活性剂苯胺以增大与PET大分子间的活性接触点, 改善CMSs与PET间的相容性, 最后用熔融共混法制备CMSs/PET和CMSs-An/PET复合材料, 研究CMSs-An对PET性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 实验用材料

碳微球(CMSs), 由葡萄糖水热合成法自制而成; 浓硝酸 (分析纯, 浓度68%); 苯胺(纯度≥98%); N, N-二甲基甲酰胺(纯度≥99.5%); N, N-二环己基碳二亚(纯度≥99.9%); PET切片, 纤维级, [$\eta$]为0.68 dL/g。

### 1.2 制备CMSs-An/PET复合材料

1.2.1 制备CMSs-An复合阻燃剂 将5 g碳微球置于三口烧瓶中, 加入300 mL浓度为5.943 mol/L的硝酸溶液后在频率40 kHz、功率60 W的超声分散器内超声30 min, 在搅拌条件下升温至60℃, 用SZ-CL-2型数显智能控温磁力搅拌器恒温搅拌使其反应30 min, 然后自然冷却至室温。用去离子水将反应产物抽滤、洗涤至pH值为7, 将滤饼在120℃干燥300 min后得到酸化碳微球(CMSs-COOH)。

将2.5 g碳微球置于三口烧瓶中, 依次加入250 mL N, N-二甲基甲酰胺和1 g N, N-二环己基碳二亚胺, 在频率40 kHz、功率60 W的超声分散器内超声30 min后搅拌升温至25℃。再向三口瓶中缓慢加入5 mL苯胺溶液, 反应24 h。将产物用N, N-二甲基甲酰胺洗涤、过滤至洗涤液澄清后, 再以去离子水洗涤干净。然后将滤饼在120℃干燥300 min, 得到碳微球复合阻燃剂(CMSs-An)。

碳微球与苯胺的反应过程如图1所示。

1.2.2 制备CMSs-An/PET复合材料 将PET切片置于真空转鼓中, 在120℃干燥12 h以使其含水率降低到28×10$^{-6}$, 再将含量为1%的CMSs-An和CMSs分别加入到CET35-40D双螺杆挤出机侧喂料口, 将PET通过主喂料口加入, 在熔体温度为274℃、熔体压力为1.04 MPa条件下通过熔融共混, 拉丝切粒, 制得CMSs-An/PET和CMSs/PET切片。最后将切片加入到52-80ONB-A注塑成型机中, 在255-265℃熔融注塑成标准燃烧试样。

### 1.3 样品的结构和性能表征

用JSM-6700F型场发射扫描电镜(SEM)观察CMSs-An的形貌结构, 并表征CMSs-An在PET基体中的分散性。用TENSOR27型红外光谱仪(FTIR)测定CMSs-An的分子结构。用TG209F1热重分析仪(TG)测试CMSs-An/PET复合材料的热稳定性能, 氮气流速为50 mL/min, 升温速率为20℃/min, 测试温度范围25-800℃。用WDW-20微机控制电子万能试验机测试CMSs-An/PET复合材料的力学性能, 按照标准GB/T1040-1992进行制样、测试。用TM606极限氧数显氧指数测试仪测定CMSs-An/PET复合材料的极限氧指数(LOI)值, 根据GB2406.2-2009(塑料极限氧指数法)进行测试, 评价复合材料的阻燃性能。用CZF-5垂直燃烧仪测定CMSs-An/PET复合材料的垂直燃烧性能, 根据GB2409-1996测试, 并按照UL-94测试程序测试其垂直燃烧等级。

## 2 结果和讨论

### 2.1 CMSs-An形貌

图2a-c分别给出了原始CMSs、酸化CMSs、复合阻燃剂CMSs-An的SEM像。从图2a可见, 碳微球大小均一, 平均粒径500 nm, 表面光滑, 没有明显的凹凸现象, 但可以明显看出部分碳微球间有粘连现象。与图2a对比, 图2b中酸化后的CMSs表面更加光滑, 分散性比原始CMSs更均匀。其原因是, 酸化处理去除了CMSs表面的碳杂质及有机物, 使CMSs进一步被提纯, 同时在其表面增加羧基等极性基团使团聚现象降低, 更有利于苯胺的接枝。而

$$\text{CMSs} + HNO_3 \xrightarrow[30\ \text{min}]{60℃} \text{CMSs}—COOH$$

$$\text{CMSs}—COOH + C_6H_5—NH_2 \xrightarrow[25℃]{\text{Catalyst}} \text{CMSs}—C(=O)—N(H)—C_6H_5$$

图1 CMSs-An复合材料的制备反应过程

Fig.1 Chemical reaction for preparation of CMSs-An composite

由图2c可见, CMSs表面变得粗糙, 球与球之间只存在部分粘连。这主要是由于苯胺接枝在CMSs表面上, 形成了一层很薄的包覆膜, 同时增大了CMSs表面的极性作用, 使团聚现象降低。图2d给出了制备出的CMSs-An复合阻燃剂的EDS能谱, 在能谱中只观察到C、O、N三种元素, 没有其他成份存在(2.1 keV处的出峰为材料测试过程中表面喷涂的金元素)。结合图1复合阻燃剂CMSs-An的化学反应过程, N元素来自于CMSs表面上包覆的物质苯胺, 再结合2.2 CMSs-An的分子结构(FT-IR)分析可知苯胺已接枝在CMSs表面上。

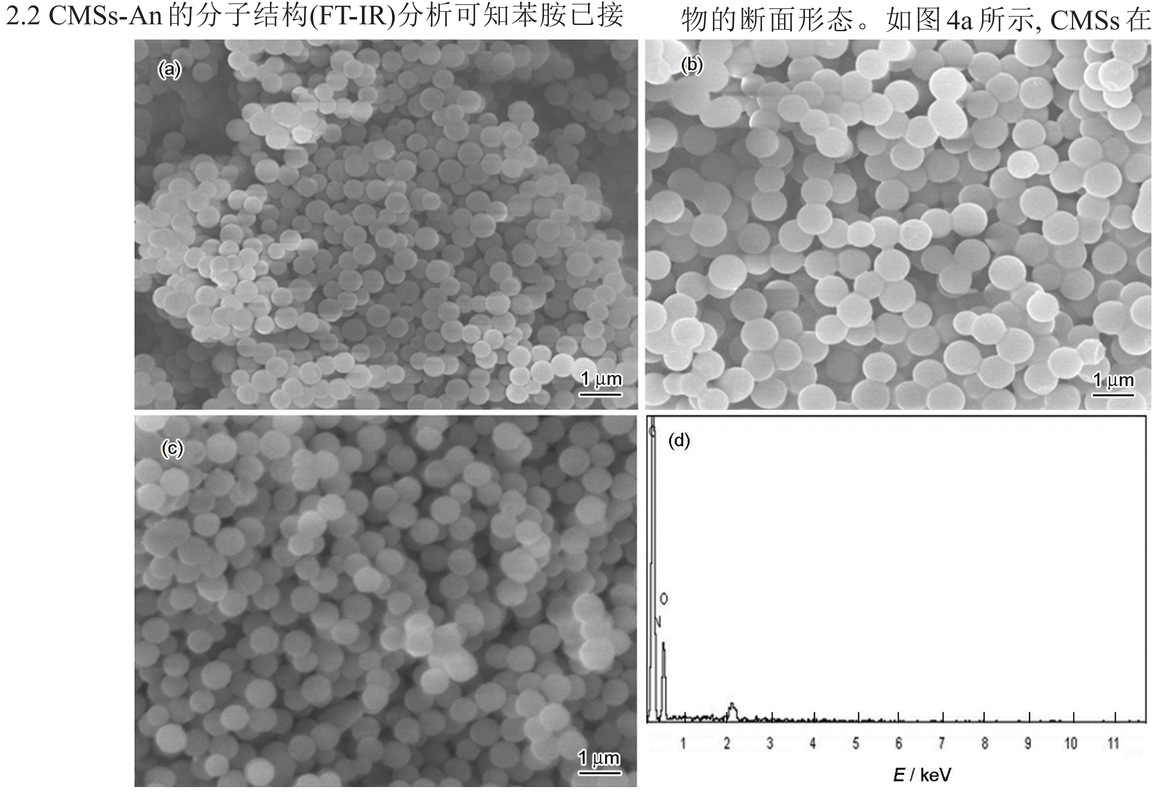



**图2** 原始CMSs、$HNO_3$氧化CMSs、CMSs-An样品的SEM像及CMSs-An复合材料的EDS谱
**Fig.2** SEM images of original CMSs (a), $HNO_3$ oxidated CMSs (b), An modified CMSs (c) and EDS of CMSs-An (d)

## 2.2 CMSs-An的分子结构

图3给出了苯胺修饰前后CMSs的FT-IR图。a曲线中3438 $cm^{-1}$处出现了较强的宽峰, 是由O—H伸缩振动引起的, 2924 $cm^{-1}$处出现的峰是烷烃中C—H健的伸缩振动峰, 在1695 $cm^{-1}$处出现的明显吸收峰为羧酸中—C=O伸缩振动引起的, 在1623 $cm^{-1}$处为羧酸中—COO反对称伸缩振动吸收峰, 说明在CMSs表面含有羟基与羧基。与a曲线对比, b曲线中2850 $cm^{-1}$处出现的峰是苯环中=C—H键的伸缩振动峰, 2360 $cm^{-1}$处为一振动弥散, 且宽、强、尖的吸收峰, 为N—H伸缩振动峰, 1684 $cm^{-1}$处出现峰是由酰胺键中的C=O伸缩振动引起的[10], 1559 $cm^{-1}$、1539 $cm^{-1}$处的峰为苯环中的C=C的伸缩振动峰, 1479 $cm^{-1}$处的峰为酰胺键中的C(O)—N的伸缩振动峰, 1339 $cm^{-1}$、1273 $cm^{-1}$为苯环上的C—N键的伸缩振动峰。这是由于氨基与芳环直接相连, 芳环π电子与N原子的p电子形成p-π共轭, 使C—N伸缩振动频率向高频位移动[11-13]形成。这表明, 苯胺依靠化学键接枝于CMSs表面。

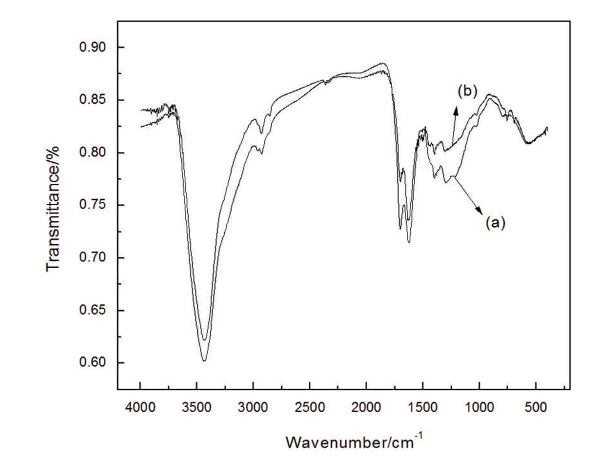
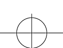



**图3** 未改性CMSs和CMSs-An样品的红外光谱图
**Fig.3** IR patterns of samples original CMSs and (a) CMSs-An (b)

## 2.3 CMSs-An在PET基体中的分散性

图4给出了CMSs/PET与CMSs-An/PET的复合物的断面形态。如图4a所示, CMSs在PET基体中



分散不匀且团聚现象严重，与PET基体的结合效果较差，明显悬浮在PET基体的表面上。与图4a相比，图4b中的CMSs-An均匀分散在PET基体中，且大多数CMSs-An嵌在PET基体中与PET基体紧密结合，其分散性及相容性有了很大提高。这是由于经苯胺改性后的CMSs其表面苯胺中的N—H键与PET中的端羟基形成氢键，增大了CMSs与PET基体材料的结合力。此外，苯胺中的苯环与PET大分子中的苯环通过π电子云的离域和杂化形成π-π键相互作用[14]，这种吸附作用使苯胺修饰后的CMSs在PET中有良好的分散性和相容性。

**2.4 CMSs-An/PET复合材料的TG分析**

图5给出了纯PET、CMSs/PET和CMSs-An/PET复合材料的热重(TG)曲线。表1列出了不同热失重率下对应的热分解温度及残炭量。由二者可知，与纯PET相比，添加CMSs使PET在不同失重率下所对应的热分解温度都明显延后，且在500℃时的残炭量也明显提高，可知CMSs/PET的热稳定性有了明显提高。这是由于CMSs本身具有耐热性且在PET燃烧分解时可形成致密的炭层，有效阻隔热量向PET基体内层的传递，降低了PET分子链的热分解过程。这使得在相同失重率下PET分解所需温度提高，进而减少了PET的质量损失，其残炭量由2.64%上升到15.34%；而与CMSs/PET(曲线b)相比，在相同失重率下加入CMSs-An(曲线c)的复合材料热分解所需温度都有所提高，且在500℃时其残炭量又上升了1%，质量损失有所减少。这是因为经过苯胺修饰后的CMSs，因芳香环高度离域的π电子体系与PET基体上的苯环形成π-π键相互作用[13]，使CMSs-An在PET中有更好的分散性和相容性。且苯环为刚性环[14]，加之在PET复合材料热分解时CMSs所形成致密炭层的隔热作用，最终有效地延缓了PET的分解过程，提高了PET热分解的所需温度。其结果是，在相同温度下添加接枝苯胺的碳微球在PET基体中，比添加原始碳微球的质量损失减小。总之，与纯PET及CMSs/PET复合材料相比，CMSs-An/PET复合材料的热稳定性最好。

**2.5 CMSs-An/PET复合材料的阻燃性能**

用极限氧指数法和垂直燃烧法测试了3种PET复合材料的LOI值及垂直燃烧性能，结果列于表2。

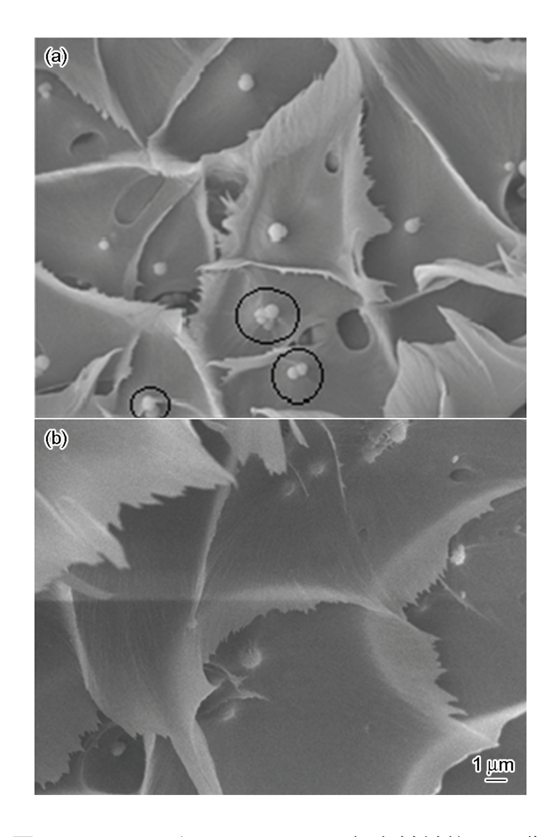



**图4** CMSs/PET和CMSs-An/PET复合材料的SEM像

**Fig.4** SEM images of CMSs/PET (a) and CMSs-An/PET (b)

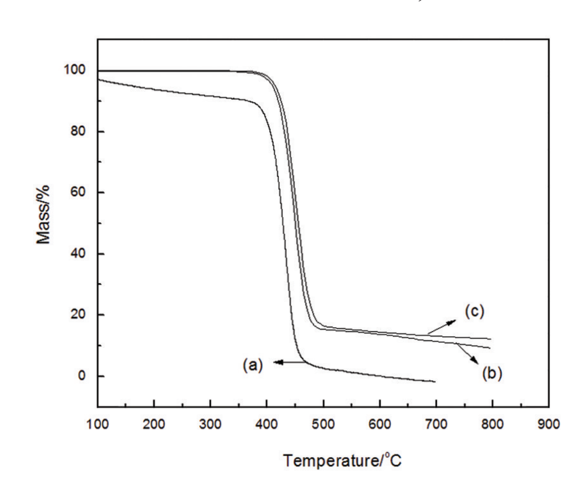



**图5**　纯PET、CMSs/PET和CMSs-An/PET样品的热重曲线

**Fig.5** TG curves of pure PET (a), CMSs/PET composites (b) and CMSs-An /PET composites (c)

**表1** 不同失重率下复合材料的热分解温度及残炭量

**Table 1** Thermal decomposition temperature of different mass loss and the residual carbon amount

| Sample | $T_{10}$ /℃ | $T_{50}$ /℃ | $T_{70}$ /℃ | The residual carbon amount at 500℃/% |
|---|---|---|---|---|
| PET | 365.8 | 427.7 | 439.1 | 2.64 |
| CMSs/PET | 415.8 | 446.7 | 458.1 | 15.34 |
| CMSs-An/PET | 421.2 | 452.5 | 471.6 | 16.38 |

Notes: $T_{10}$, $T_{50}$ and $T_{70}$ are the thermal decomposition temperature corresponding, respectively to thermo-gravimetric rate 10%, 50% and 70%

由表 2 可见, 与纯 PET 相比, CMSs 的添加使 PET 的极限氧指数明显提高, LOI 值由 21.7 上升到 28.6, 垂直燃烧级别由 V-2 级上升为 V-0 级。这表明, CMSs 是一种良好的阻燃剂, 燃烧时可形成一层致密炭层, 阻止氧气和热量的进入, 且产生 $CO_2$ 等不燃性气体, 稀释了燃烧中产生的可燃气体, 从而对 PET 基体材料有隔热阻燃效果; 而 CMSs 经苯胺改性后其 LOI 值又提高了 0.6 达到 29.2, 且余焰时间也有所缩短。这可能是由于苯胺中的苯环比 PET 中的苯环刚性大[14], 热稳定性高。结合 2.4 节的分析可知, CMSs-An 添加在 PET 基体中可有效延缓 PET 材料的分解过程, 进而缩短了其余焰时间, 使其质量损失减少。同时, 在 CMSs 表面上接枝的苯胺在燃烧时形成一层含有 N 阻燃元素的致密保护膜, 保护膜与 CMSs 紧密结合燃烧时形成一层更致密的炭层, 不利于可燃性气体的透过, 从而更有效的起到阻燃作用[15-18], 使得 LOI 值又有所提高, 其垂直燃烧级别仍上升为 V-0 级。

**表 2** CMSs/PET 与 CMSs-An/PET 复合材料的极限氧指数及垂直燃烧参数

**Table 2** The values of LOI and vertical performances of CMSs/PET and CMSs-An/PET

| Sample | LOI/% | Test results of UL-94 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Flame time $t_f$/s | Smoldering cotton | Flame retardant level |
| PET | 21.7 | 64.0 | Yes | V-2 |
| CMSs/PET | 28.6 | 22.5 | No | V-0 |
| CMSs-An/PET | 29.2 | 14.5 | No | V-0 |

### 2.6 CMSs-An/PET 合材料的力学性能

表 3 给出了 CMSs/PET 与 CMSs-An/PET 复合材料的力学性能。由表 3 可见, 加入 CMSs-An/PET 的抗拉强度高于 CMSs/PET 的抗拉强度, 但两者都低于纯 PET 的强度。这表明, CMSs 的添加使 PET 材料的抗拉强度降低。结合图 4a 可知, CMSs 在 PET 基体中的团聚使其受力时容易引起局部应力集中, 从而使 CMSs/PET 复合材料的力学性能降低; 而加入 CMSs-An 后 PET 的抗拉强度明显提高, 比 CMSs/PET 的抗拉强度提高了 20.8%, 与纯 PET 的力学性能相差减小。结合图 4b 可知, CMSs-An 在 PET 基体中有更好的分散性, 因为苯胺改性后的 CMSs 其苯胺中的 N—H 键与 PET 中的端羟基形成氢键, 增大了与 PET 基体材料的结合力。同时, 苯胺中的苯环与 PET 大分子中的苯环通过 $\pi$ 电子云的离域和杂化形成 $\pi$-$\pi$ 键相互作用[13], 这种吸附作用力使 CMSs-An 在 PET 中有良好的分散性和相容性, 团聚现象减少, 没有裂纹, 不形成空洞, 能比较共同承受外力, 从而使 CMSs-An/PET 复合材料整体的抗拉强度提高。

## 3 结　论

1. 用酸氧化法可将苯胺均匀接枝在碳微球上制备阻燃复合剂 CMSs-An; 经苯胺接枝后的 CMSs-An/PET 比未修饰的 CMSs/PET 的热稳定性有所提高, 且具有远高于纯 PET 的热稳定性。

**表 3** CMSs/PET 与 CMSs-An/PET 复合材料的力学性能

**Table 3** The mechanical properties of CMSs/PET and CMSs-An/PET

| Sample | Tensile strength/MPa |
|---|---|
| PET | 44.12 |
| CMSs/PET | 23.50 |
| CMSs-An/PET | 28.38 |

2. 经苯胺接枝后的 CMSs-An 在基体 PET 中的分散性有所提高, 比 CMSs/PET 的抗拉强度提高 20.8%, 与纯 PET 的抗拉强度相差较小。

3. 经苯胺接枝后的 CMSs-An/PET 的 LOI 值比纯 PET 提高了 7.5 达到 29.2, 垂直燃烧级别由 V-2 级上升到 V-0 级, 其原因是修饰后的碳微球在基体中具有协同阻燃的效应。

## 参 考 文 献

1　ZHOU Qili, ZHANG Yue, LI Qiuying, WU Chifei, UV protection property and crystallization behavior of PET/modified carbon black nano composite films, Polymer Material Science and Engineering, **28**(3), 92(2012)
(周麒麟, 张　玥, 李秋影, 吴驰飞, PET/改性炭黑纳米复合材料薄膜的抗紫外性能和结晶行为, 高分子材料科学与工程, **28**(3), 92 (2012))

2　WANG Xiaolong, JI Quan, KONG Qingshan, XIA Yanzhi, Poly (ethyleneterephthalate)/$SiO_2$ nano composites prepared by sol- gel method and their TG & DSC analysis, Journal of Chemical Industry and Engineering, **58**(11), 2927(2007)
(王孝龙, 纪　全, 孔庆山, 夏延致, 溶胶-凝胶法制备 PET/SiO2 纳米复合材料及其 TG、DSC 分析, 化工学报, **58**(11), 2927(2007))

3　WANG Zhengzhou, XU Shaohong, HU Lifei, Preparation and char-

acterization of nano melamine cyanurate and its application in phenolic foam, Chinese Journal of Material Research, **28**(6), 401(2014)
(王正洲, 徐少洪, 胡立飞, 纳米三聚氰胺氰尿酸盐的合成、表征及其在酚醛泡沫中的应用, 材料研究学报, **28**(6), 401(2014))

4 GünterBeyer, Short communication carbon nanotubes as flame retardants for polymers, Fire and Materials, **26**(6), 291(2002)

5 Takashi Kashiwagi, Eric Grulke, Jenny Hilding, Katrina Groth, Richard Harris, Kathryn Butler, John Shields, Semen Kharchenko, Jack Douglas, Thermal degradation and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube composites, Polymer, **45**(12), 4227 (2004)

6 XU Changwei, LIU Yingliang, SHEN Peikang, Electro catalysts supported by carbon microspheres forethanol oxidation , Battery bimonthly, (5), 24(2006)
(徐常威, 刘应亮, 沈培康, 乙醇在炭微球负载催化剂上的电化学氧化, 电池, (5), 24(2006))

7 F. J. Bahman, B.Maraghechi, Three-dimensional simulation of long-wavelength free- electron laser with helical wiggler and ion-channel guiding, Chinese Physics B, (7), 113(2013)

8 NIU Mei, WANG Xin, ZENG Shuai, DAI Jinming, HOU Wen-Sheng, WANG Shuhua, Study on the structure and properties of flame retardant wool fibers grafting CMSs by microwave irradiation, Wool Textile Journal, **42**(1), 61(2014)
(牛 梅, 王 欣, 曾 帅, 戴晋明, 侯文生, 王淑花, 微波辐照下接枝碳微球阻燃羊毛纤维的结构与性能, 毛纺科技, **42**(1), 61 (2014))

9 Sun Guoxing, Chen Guangming, Liu Zhengping, Chen Ming, Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/ carbon nanotube composites, Carbon, **48**(5), 1434(2009)

10 ZHANG Qilu, MA Xiaoyan , LI Dongmei, QU Xiaohong, KOU Kaichang, Progress in research on improving the miscibility of polymer blends, China Synthetic Resin and Plastics, **27**(1), 80(2010)
(张启路, 马晓燕, 李冬梅, 屈小红, 寇开昌, 共混聚合物界面相容性研究进展, 合成树脂及塑料, **27**(1), 80(2010))

11 LV Shenghua, WANG Fei, Preparation and properties of polyaniline conductive composites, Plastics, **37**(5), 14(2008)
(吕生华, 王 飞, 聚苯胺导电复合材料的制备及其性能研究, 塑料, **37**(5), 14(2008))

12 Narendra V Bhat, Devender T Seshadri, Ratna S Phadke, Simultaneous polymerization and crystallization of aniline, Synthetic Metals, **130**(2), 195(2002)

13 XU Jun, Study on preparation, structure and performance of poly aniline / para- phenylene- diamine functionalized MWNT conducting composites, Doctoral Dissertation (Tianjin University, 2009)
(许 军, 聚苯胺/对苯二胺功能化多壁碳纳米管导电复合材料的制备、结构与性能研究, 博士学位论文(天津大学, 2009))

14 YANG Han, Research on the preparation and properties of poly phenylene sulfide fiber reinforced and toughened by multiwall- ed carbon nanotubes, Master Dissertation(Taiyuan university of Technology, 2011)
(杨 晗, 碳纳米管/聚苯硫醚增强增韧纤维的制备及其性能研究, 硕士学位论文(太原理工大学, 2011))

15 YANG Mingshan, LIU Yang, LI Linkai, DING Jie, Synthesis of hexaphenylamine cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy molding compound for large-scale integrated circuit packaging, China Plastics Industry, **37**(8), 61(2009)
(杨明山, 刘 阳, 李林楷, 丁 洁, 六苯胺环三磷腈的制备及其对大规模集成电路封装用环氧模塑料的无卤阻燃, 塑料工业, **37** (8), 61(2009))

16 XIAO Xiaoyan, LI Yanyue, LIU Jiping, Preparation of poly aniline and conductive flame retardant polyster composite fiber thereof, China Synthetic Fiber Industry, **28**(4), 10(2005)
(肖晓艳, 李燕月, 刘吉平, 聚苯胺及其导电阻燃涤纶的制备, 合成纤维工业, **28**(4), 10(2005))

17 ZHANG Jianjun, ZHANG Jingzong, JI Quan, XIA Yanzhi, KONG Qingshan, Combustion property and flame-retardant mechanism of MWNTs- OH/PET composites, Journal of Functional Materials, **41** (3), 394(2010)
(张建军, 张靖宗, 纪 全, 夏延致, 孔庆山, MWNTs-OH/PET纳米复合材料的燃烧性能与阻燃机理研究, 功能材料, **41**(3), 394 (2010))

18 HU Xiaoping, Synthesis and application of intumescent flame retardant of polyethylene and their action mechanism, Doctoral Dissertation (Sichuan University, 2005)
(胡小平, 聚乙烯用新型膨胀型阻燃剂的合成与应用及阻燃机理研究, 博士学位论文(四川大学, 2005))